

Doktori értekezés tézisei

Protoncserélő-membrán alapú hidrogén-levegő
tüzelőanyag-cellák tranziens jelenségeinek vizsgálata
multi-scale modellek alkalmazásával

Kriston Ákos

Témavezető: Dr. Inzelt György egyetemi tanár, D.Sc.



Eötvös Loránd Tudományegyetem

Kémia Doktori Iskola

Iskolavezető: Dr. Inzelt György egyetemi tanár, D.Sc.

Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia program

Programvezető: Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár, D.Sc.

2011

Bevezetés

Az utóbbi évtizedben a fogyóban lévő fosszilis tüzelőanyagok kiváltására és környezetvédelmi szempontok miatt számos régi-új áramforrás került előtérbe, köztük az 1839-ben felfedezett hidrogén-oxigén tüzelőanyag-cella, vagy akkori nevén gázelem is. Bár ezen áramforrások elve már a 19. sz. elejétől ismert, gyakorlati alkalmazásuk gyerekcipőben jár. Következésképpen a tüzelőanyag-cellák kutatása ígéretes témaválasztásnak tűnt. Az irodalom tanulmányozása során pedig kitűnt, hogy a dinamikus igénybevétel során bekövetkező folyamatokról nagyon keveset tudunk. Az elméleti munka mellett szerencsém volt a gyakorlatban is megfigyelni e jelenségeket, ugyanis az Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratóriumban több elkötelezett kolléga munkájával sikerült megalkotnunk Magyarország első hidrogén üzemű kisjárművét.



HY-GO 2.0 tüzelőanyag-cellával a VI. Alternatív Járművek Versenyén, Győrben 2011-ben.
Sofőr: Kriston Ákos

Célkitűzés

A doktori munkám célja hidrogén-levegő protoncserélő-membrános tüzelőanyag-cellák összeállítása, működésük optimalizálása és modellezése volt. A cél eléréséhez elektrokémiai vizsgálatokat folytattam mind a platinakatalizátorral kapcsolatos alapvető jelenségek feltárása érdekében, mind az általam épített tüzelőanyag-cella komplex jellemzésével kapcsolatban. Kiemelt hangsúlyt kapott egy kevésbé tanulmányozott terület, nevezetesen az időbeli változások, tranziensek nyomonkövetése és analízise. Az elemzéshez az alapvető eszköz a többskálás modellek kifejlesztése volt, amelyekkel egyrészt a vizsgálatok során észlelt jelenségeket kívántam modellezni, a modellek alapján pedig a cellák működését hatékonyabbá tenni, valamint megfelelő, gyors algoritmusok segítségével a valósídejű szabályozást a teljes rendszerre kidolgozni. Három skálán vizsgáltam a tüzelőanyag-cellák viselkedését és a tranziensek hatását:

1. Molekuláris szint: A Pt felületén lejátszódó folyamatokat tanulmányoztam tranziens elektrokémiai technikákkal, mint kronoamperometria, és –potenciometria. A mérések közben kvarckristály-nanomérleg segítségével párhuzamos felületi tömegváltozást mértem. Az eredményeket matematikai szimuláció segítségével értelmeztem.
2. Mezo szint: Az aktív katalizátor is csak akkor képes leadni a maximális teljesítményt tüzelőanyag-cellákban, ha a katalizátorréteg szerkezete optimális. A szerkezet és a teljesítmény megértéséhez kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorból készítettem membránelektrod-rendszereket. Továbbfejlesztettem a makrohomogén modellt általános oxigénredukciós kinetika kezelésére és tranziensek szimulációjára. Először a modell jóságát vizsgáltam az állandósult állapot és a szerkezet kapcsolatának a leírásával. Komplex paraméterillesztéssel határoztam meg a katalizátorréteg szerkezeti paramétereit, amely paraméterekkel a tranzienseket is vizsgáltam.
3. Globális szint: Vizsgáltam a tüzelőanyag-cellák hasznosíthatóságának gazdasági környezetét és elemeztem a tüzelőanyag-cellák technikai paramétereinek a hatását a gazdaságosságra.
4. Realizáció, gyakorlati példa: Az elméletekben tanultakat a gyakorlatban is hasznosítottam. Két kisjárművet (HY-GO 1.0 – 2009 és HY-GO 2.0 – 2010) építettünk,

amelyek energiaforrásai az általunk fejlesztett tüzelőanyag-cellák voltak. A kisjármű fedélzetére telepített komplex telematikai rendszer segítségével pedig értékes adatokat gyűjtöttünk egy tüzelőanyag-cellás rendszer valós működésével kapcsolatban.

A doktori munkám során a végrehajtott feladatokat és a főbb eredményeket az alábbiakban foglaltam össze:

1. Bevezettem a tranziensek mérésének és jellemzésének egyértelmű és reprodukálható módszereit
 - Kifejlesztettem egy új mérési technikát az állandósult tranziensek előállítására és jellemzésére
 - Levezettem egy meglepően egyszerű összefüggést a statikus viselkedést leíró paraméterek, mint a látszólagos Tafel-merevedésség, a kettős réteg kapacitás, és a tranziens viselkedés között.
 - A tranzienseket a statikus állapottal és egymással való összehasonlítására kidolgoztam a tüzelőanyag-cellák tranzienseinek Ragone-féle ábrázolását és segítségével megállapítottam, hogy a vékonyabb pórusos réteg, bár kisebb a kapacitása, mégis jobban teljesít, mint a vastagabb, nagyobb kapacitású rétegek a kisebb ohmikus ellenállás, valamint az oxigéndiffúzió útjának rövidsége miatt.
2. Variancia-analízis segítségével kimutattam, hogy a tranziensek részletesebb vizsgálatában és jellemzésében kulcsfontosságú az oxigénredukció és a felületi köztitermékek dinamikai jellemzése és a többlépéses elektronátmenettel járó reakcióút pontosabb leírása. (Az irodalomban jelenleg csak egylépéses reakcióval számolnak).
3. Részletesen vizsgáltam a Pt felületén lejátszódó reakciókat. Komplex mivoltuk miatt külön vizsgáltam polikristályos Pt elektród viselkedését oxigénmentes és oxigénben telített savas közegekben elektrokémiai kvarckristály nanoméreg alkalmazásával. Kimutattam, hogy:
 - az anódos szakaszban a felületi oxid képződése mind oxigénnel telített, mind oxigénmentes közegekben ugyanazon mechanizmus alapján játszódik le.

- Oxigénmentes közegben kimutattam, hogy a tranziensek (folyamatos anódos és katódos szakaszok) hatására a tüzelőanyag-cellákra jellemző potenciáltartományban nem tapasztalható anódos oldódás: az oxidréteg képződése és redukciója reverzibilis.
- Felismertünk és értelmeztünk egy új jelenséget, a Pt katódos oldódását oxigénmentes közegben, amely a tüzelőanyag-cellák katalizátorrétegének átkristályosodásában is szerepet játszhat, bár vizsgálataink szerint a működési potenciáltartományában (<1 V vs SCE) kevéssé befolyásolja a cella öregedését. Oxigén jelenlétében viszont idővel a cella teljesítményének csökkenéséhez vezethet a platina oldódása és a membránban való leválása miatt.

4. Az oxigénredukció mechanizmusát matematikailag is részletesen vizsgáltam és az alábbi új jelenségeket sikerült kimutatni mind elméletileg, mind kísérleteken keresztül:

- A feltételezett elektrokémiai-kémiai-elektrokémiai mechanizmusban kizártam a periódikus megoldások létezését
- A fázistér és a trajektóriák elemzésével kimutattam bistabil megoldások létezését. A megoldások száma a nyugalmi potenciál közelében illetve nagy túlfeszültségek esetén egy, míg a köztes potenciálokon két stabilis felületi borítottsága is lehet a rendszernek
- A szimuláció eredményeképpen a felületi borítottságra nagy túlfeszültségek esetén 100% -OOH borítottság adódott, amit a gyakorlatban EQCN segítségével nem sikerült kimutatni. Feltételezhetően az oxigén diffúziós határárama, vagy/és hidrogén-peroxid képződése akadályozta meg az -OOH gyök felületi feldúsulását.
- A bistabilitásra jellemző speciális „könyök” alakú trajektóriát viszont sikerült kísérletileg is kimutatnunk és a numerikus szimulációval nagyon jó kvalitatív egyezést tapasztaltam.

A kifejlesztett protoncserélő-membrános tüzelőanyag-cellák aktív rétegére kidolgozott elektrokémiai modell szimulációjával vizsgáltam a Pt-felvitel, Nafiontartalom és a porozitás hatását a tüzelőanyag-cellák aktív rétegének szerkezetére. Ezek alapján megállapítottam, hogy a

- maximális teljesítmény, amely 0.4 W cm^{-2} adódott, 50% porozitás esetén, 0.4 mg cm^{-2} Pt-felvitel mellett következik be, amely megfelel a tapasztaltaknak.

A Nafionmennyiség hatásának vizsgálata kapcsán kimutattam, hogy az aktív réteg Nafion tartalma nemcsak a vezetőképességre hat, hanem nem-lineárisan befolyásolja a porozitást és az agglomerátumok méretét, amely paraméterek jelentősen befolyásolják a diffúziós szabad úthosszt és ezen keresztül a tüzelőanyag-cellák teljesítményét is.

- A porozitás a Nafiontartalom növelésével nőtt (porózusabb lett a réteg), majd 30%-nál nagyobb Nafiontartalom esetén újra csökkent.
- Az agglomerátumok mérete kezdetben nőtt, majd kb. 30%-nál nagyobb Nafion tartalmaknál csökkent.
- A jelenséget a Nafionban kialakuló micellák segítségével értelmeztük és az alábbi lehetséges mechanizmust javasoltuk a Nafion hatásának értelmezéséhez: A Nafion kezdetben a katalizátorszemcsék felületére tapad, körbeveszi azt. Ekkor a legporózusabb a réteg és a legnagyobbak az agglomerátumok. Később a Nafion nem feltétlenül az agglomerátumok felületére tapad, hanem a meglévő pórusokban inverz micellákat képezhet, amely eltömi a pórusokat elzárva a gázok bejutását és a keletkező víz távozását. Ugyanakkor az agglomerátumok mérete nem nő tovább.
- A szerkezeti paramétereket Levenberg-Marquardt-alapú paraméterillesztési technikával határoztam meg a statikus állapotokból. Az így nyert paramétereket a tranziens modellbe illesztettem. A modellel végzett illesztés a potenciálrelaxáció szakaszát jól, a nagyobb terhelő áramok hatásait azonban nem közelítette megfelelően, valószínűleg a felületi specieszek redukciója jelentette pszeudokapacitás hatásai miatt.

Az elméleti munka mellett részt vettem a HY-GO tüzelőanyag-cellás jármű elkészítésében, amellyel 2008-2011 között 3 első, 1 második díjat és 4 különdíjat nyert a csapat a minden évben megrendezésre kerülő nemzetközi Alternatív Hajtású Járművek Versenyén Győrben. A gazdasági számításokkal 2009-ben az Intel-Berkeley által meghirdetett Novatech innovációs verseny első díját nyertük el.

Publikációs Jegyzék

Referált folyóirat cikkek:

A disszertáció alapjául szolgáló publikációk:

1. Á. Kriston, G. Inzelt:

Estimation of the characteristic parameters of PEMFCs Proton Exchange Membrane Fuel Cells under operating condition

J. Appl. Electrochem. **38**, 415-424 (2008). IF: 1,540 i:

2. Á. Kriston, G. Inzelt, I. Faragó, T. Szabó:

Simulation of the transient behaviour of fuel cells by using operator splitting techniques for real-time applications

Computers and Chemical Engineering **34**: 339-348 (2010). IF: 1,755 i:

3. Ákos Kriston, Tamás Szabó, György Inzelt:

The marriage of car sharing and hydrogen economy: A possible solution to the main problems of urban living

International J Hydrogen Energy **35**: 12697-12708 (2010). IF: 4,452 i:

4. G. Inzelt, B.B. Berkes and Á. Kriston:

Temperature dependence of two types of dissolution of platinum in acid media. An electrochemical nanogravimetric study

Electrochimica Acta **55**: 4742-4749; (2010). IF: 3,325 i: 3

A disszertáció témájához kapcsoló publikációk:

5. G. Inzelt, B.B. Berkes and Á. Kriston:

Two Types Dissolution of Platinum in Acid Media. An Electrochemical Nanogravimetric Study

Electrochemical Society Transactions **25** (23): 137-156 (2010). IF: - i:

6. G. Inzelt, B.B. Berkes, Á. Kriston and A. Székely:

Electrochemical nanogravimetric studies of platinum in acid media

J. Solid State Electrochemistry, **15**, 901-915 (2011). IF: 2,234 i: 1

7. G. Inzelt, B.B. Berkes, Á. Kriston:

Electrochemical nanogravimetric studies of adsorption, deposition, and dissolution processes occurring at platinum electrodes in acid media

Pure Appl. Chem., **83** (2): 269-279 (2011). IF: 2,29 i:

8. A. Kriston, B. B. Berkes, P. L. Simon, G. Inzelt, K. Dobos and A. Nemes:

Unusual surface mass changes in the course of the oxygen reduction reaction on platinum and their explanation by using a kinetic model

J. Solid State Electrochemistry, DOI: 10.1007/s10008-011-1582-6. IF: 2,234 i:

Könyvfejezet:

1. Faragó István, Inzelt György, Kornyik Miklós, Kriston Ákos, Szabó Tamás:

Stabilization of a numerical model through the boundary conditions for the real-time simulation of fuel cells.

Innovation and Advanced Techniques in Systems, Computing Sciences and Software Engineering, Editor: Khaled Elleithy, Springer Science+Business Media B.V., 2008. pp. 489-494

Egyéb publikációk:

1. Faragó István, Inzelt György, Kriston Ákos, Kornyik Miklós, Szabó Tamás:

Tüzelőanyag-cella fejlesztés magyar szemmel

A jövő járműve, 1-2, 53 (2007)

3. Kriston Ákos, Molnár Norbert, Orosz Mihály, Miklósi József, Vaspál Gábor:

Patent application: Process and device for producing ice of gel consistency, WO 2007/054752 A1

3. Á. Kriston, M. Lakatos-Varsányi:

Testing and Analyzing Metastable Pitting Corrosion

Electrochimica Acta, 46, 3699 (2001).

4. www.fuelcell.hu

5. www.hy-go.com

Konferencia részvétel:

1. Kriston Ákos:

Relation between the Hydrogen and the Knowledge Base Economy

First Budapest International Hydrogen Energy Forum, 9-10 October, 2006

2. Kriston, Á., Szabó, T., Faragó, I., Inzelt, G., Kornyik, M.:

Transient behavior of fuel cells and its control strategy for electric vehicles. (lecture)

International BeLCAR matchmaking event, Stuttgart, Germany, 25 September, 2007.

3. Szabó, T., Kriston Á.:

Reliability of the numerical simulation of fuel cells using operator splitting method. (lecture)

European Seminar on Coupled Problems Jetrichovice, Czech Republic

4. Faragó I., Inzelt G., Kriston, Á., Szabó T.:

Investigation of fuel cell's transients for real time parameter estimation and control algorithms. (poster)

59th ISE Meeting, Seville, Spain

5. Kriston Á., Szabó T., Faragó I., Inzelt Gy.,

- Development of novel characterization tool for studying fuel cell's pulsed power performance. (poster)
NHA Conference and Hydrogen Expo, Columbia, SC, USA
6. Á. Kriston, T. Szabó, G. Inzelt, I. Faragó:
Detailed Analysis of Fuel Cell's Peak Power Performance: Simulation and Measurement (oral) 216th ECS Meeting in Vienna, Austria
 7. G. Inzelt, B. Berkes, A. Kriston:
Two Types of Platinum Dissolution in Acid Media: An Electrochemical Nanogravimetric Study (oral)
216th ECS Meeting in Vienna, Austria
 8. Ákos Nemes, Ákos Kriston, György Inzelt, Tamás Szabó:
Analysis of the effects of variation of the MEA microstructure at different Pt/Nafion ratios, pressures and temperatures (poster)
61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 26th - October 1st, 2010, Nice, France
 9. Ákos Kriston, Tamás Szabó, Ákos Nemes, Soma Vesztegorn, Balázs B. Berkes, Horváth Tamás, Norbert Molnár, Dr. Karl Dobos:
The application of multi-level simulation during the development of a hydrogen fuel cell vehicle (poster)
61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 26th - October 1st, 2010, Nice, France
 10. Kriston A, B. B. Berkes, P. Simon, G. Inzelt:
Investigation of oxygen reduction reaction on Pt by using electrochemical quartz crystal nanobalance and numerical simulation (poster)
61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 26th - October 1st, 2010, Nice, France
 11. Kriston Ákos: The crucial step in the road towards efficient fuel cells: the reduction of oxygen (Invited lecture)
Summer School on The Role of Radicals in Chemistry and Biology. Organized by. Prof. Fritz Scholz, Greiswald, 21-25 March, 2011.
 12. Folyamatos konferencia szervezés elektromobilitás és megújuló energia témájában, Budapest: www.meet-up.com/electromobility